

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 796 272

②① N° d'enregistrement national : 00 00921

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/027, A 61 K 7/031, 7/48, 7/06, C 08 G 69/44,  
69/48

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24.01.00.

③① Priorité : 15.07.99 FR 09909177.

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 19.01.01 Bulletin 01/03.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : FERRARI VERONIQUE et SIMON  
PASCAL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION SANS CIRE STRUCTURÉE SOUS FORME RIGIDE PAR UN POLYMÈRE.

⑤⑦ L'invention se rapporte à une composition physiologi-  
quement acceptable, notamment cosmétique, contenant au  
moins une matière colorante et une phase grasse liquide,  
structurée par au moins un polymère de masse moléculaire  
moyenne en poids allant de 1000 à 30 000 notamment de 1  
000 à 10 000, comportant a) un squelette polymérique,  
ayant des motifs hydrocarbonés pourvus d'au moins un hé-  
téroatome et b) des chaînes grasses pendantes et/ ou ter-  
minales ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces  
motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du  
nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes gras-  
ses, la matière colorante, la phase grasse liquide et le poly-  
mère formant un milieu physiologiquement acceptable. Ce  
polymère permet l'obtention d'un stick de rouge à lèvres de  
dureté allant de 20 à 600 N, en l'absence de cires, et dont  
l'application conduit à un dépôt brillant et non-migrant.

FR 2 796 272 - A1



La présente invention se rapporte à une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage de la peau, y compris du cuir chevelu, et/ou des lèvres des êtres humains, contenant une phase grasse liquide, gélifiée par un polymère particulier se présentant notamment sous forme d'un stick de maquillage comme les rouges à lèvres, dont l'application conduit à un dépôt brillant et non-migrant.

Dans les produits cosmétiques ou dermatologiques, il est courant de trouver une phase grasse liquide structurée, à savoir gélifiée et/ou rigidifiée ; ceci est notamment le cas dans les compositions solides comme les déodorants, les baumes et les rouges à lèvres, les produits anti-cerne et les fonds de teint coulés. Cette structuration est obtenue à l'aide de cires ou de charges. Malheureusement, ces cires et charges ont tendance à matifier la composition, ce qui n'est pas toujours souhaitable en particulier pour un rouge à lèvres ; en effet, les femmes sont toujours à la recherche d'un rouge à lèvres sous forme d'un bâton déposant un film de plus en plus brillant.

Par phase grasse liquide, au sens de la demande, on entend une phase grasse liquide à température ambiante (25°C), composée d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles, compatibles entre eux.

La structuration de la phase grasse liquide permet en particulier de limiter son exsudation des compositions solides et, en plus, de limiter, après dépôt sur la peau ou les lèvres, la migration de cette phase dans les rides et ridules, ce qui est particulièrement recherché pour un rouge à lèvres. En effet, une migration importante de la phase grasse liquide, chargée de matières colorantes, conduit à un effet inesthétique autour des lèvres, accentuant particulièrement les rides et les ridules. Cette migration est souvent citée par les femmes comme un défaut majeur des rouges à lèvres classiques.

La brillance est liée pour l'essentiel à la nature de la phase grasse liquide. Ainsi, il est possible de diminuer le taux de cires et de charges de la composition pour augmenter la brillance d'un rouge à lèvres mais alors, la migration de la phase grasse liquide augmente. Autrement dit, les taux de cires et de charges nécessaires à la réalisation d'un stick de dureté convenable sont un frein à la brillance du dépôt.

Le demandeur a trouvé que la perte de brillance d'un stick contenant des cires était liée à la structure cristalline anisotrope de ces composés. Il a donc envisagé la fabrication d'un stick, sans cire.

L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement de la peau et/ou des lèvres du visage permettant de remédier à ces inconvénients.

De façon surprenante, le demandeur a trouvé que l'utilisation de polymères particuliers permettait de structurer, même en l'absence de cire, les phases grasses liquides sous forme de stick dont l'application sur les lèvres conduisait à un film brillant et non migrant.

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement de la peau, y compris du cuir chevelu, et des lèvres, comme les produits en stick de protection solaire de la peau du visage, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne et les produits de tatouage éphémère, aux produits d'hygiène corporelle comme les déodorants en stick, et aux produits de maquillage des yeux comme les eye-liners sous forme de crayon et les mascaras pains.

De façon plus précise, l'invention a pour objet une composition structurée contenant au moins une matière colorante et une phase grasse continue liquide, structurée par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000 et mieux de 1 000 à 10 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de  
5 répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, ladite composition se présentant sous forme d'un solide de dureté allant de 20 à 600 N et étant exempte de  
10 cire, la matière colorante, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.

Par composition exempte de cire, on entend une composition contenant moins de 0,5 % en poids de cire, par rapport au poids total de la composition. Une cire, au sens de la  
15 présente invention, est un composé gras lipophile, solide à température ambiante (25°C), à changement d'état solide/liquide réversible, ayant une température de fusion supérieure à 40°C pouvant aller jusqu'à 200° C, et présentant à l'état solide une organisation cristalline anisotrope. La taille des cristaux est telle que les cristaux diffractent et/ou diffusent la lumière, conférant à la composition un aspect trouble, plus  
20 ou moins opaque. En portant la cire à sa température de fusion, il est possible de la rendre miscible aux huiles et de former un mélange homogène microscopiquement; mais en ramenant la température du mélange à la température ambiante, on obtient une recristallisation de la cire dans les huiles du mélange. C'est cette recristallisation dans le mélange qui est responsable de la diminution de la brillance dudit mélange.

Les cires, au sens de la demande, sont celles généralement utilisées dans les domaines cosmétique et dermatologique; elles sont notamment d'origine naturelle comme la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candellila, d'Ouricoury, du Japon, de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire  
30 de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les huiles hydrogénées comme l'huile de jojoba hydrogénée, mais aussi d'origine synthétique comme les cires de polyéthylène issues de la polymérisation de l'éthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les esters d'acides gras et les glycérides concrets à 40°C, les cires de silicone comme les alkyle, alcoxy et/ou esters de poly(di)méthylsiloxane solide à 40°C.

La composition de l'invention peut se présenter sous forme de stick ou de coupelle. Elle se présente en particulier sous forme d'un gel rigide anhydre transparent, et plus spécialement sous forme de stick anhydre transparent, la phase grasse liquide formant la phase continue.

La gélification de l'huile, qui est modulable par la nature du polymère à hétéroatome utilisé, est telle que l'on obtienne une structure rigide sous forme d'un bâton ou d'un stick. Ces bâtons lorsqu'ils sont colorés permettent, après application, d'obtenir un dépôt  
45 brillant, homogène en couleur et ne migrant pas dans les rides et ridules de la peau, entourant en particulier les lèvres, mais aussi les yeux.

De façon avantageuse, le polymère de la composition de l'invention comprend une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 10 000 et mieux de 2000 à 8000.

50 Le polymère structurant de la composition de l'invention est un solide non déformable à température ambiante (25°C). Il est capable de structurer la composition sans l'opacifier.

Par "chaînes fonctionnalisées" au sens de l'invention, on entend une chaîne alkyle comportant un ou plusieurs groupes fonctionnels ou réactifs notamment choisis parmi les

groupes hydroxyle, éther, oxyalkylène ou polyoxyalkylène, halogène, dont les groupes fluorés ou perfluorés, ester, siloxane, polysiloxane. En outre, les atomes d'hydrogène d'une ou plusieurs chaînes grasses peuvent être substitués au moins partiellement par des atomes de fluor.

5

Par « polymère », on entend au sens de l'invention un composé ayant au moins 2 motifs de répétition.

10

Par "motifs de répétition"s hydrocarbonés, on entend au sens de l'invention un motif ou chaînon comportant de 2 à 80 atomes de carbone, et de préférence de 2 à 60 atomes de carbone, portant des atomes d'hydrogène et éventuellement des atomes d'oxygène, qui peut être linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé. Ces motifs ou chaînons comprennent, en outre, chacun de un à plusieurs hétéroatomes non pendants et se trouvant dans le squelette polymérique.

15

En outre, le polymère de la composition de l'invention comprend avantageusement de 40 à 98 % de chaînes grasses par rapport au nombre total des chaînons à hétéroatome et des chaînes grasses et mieux de 50 à 95 %. La nature et la proportion des chaînons à hétéroatome est fonction de la nature de la phase grasse liquide et est en particulier similaire à la nature de la phase grasse. Ainsi, plus les chaînons à hétéroatome sont polaires et en proportion élevée dans le polymère, ce qui correspond à la présence de plusieurs hétéroatomes, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles polaires. En revanche, plus les chaînons à hétéroatome sont peu polaires voire apolaires ou en proportion faible, plus le polymère a de l'affinité avec les huiles apolaires.

20

Les chaînons ou motifs à hétéroatome comprennent chacun de un à plusieurs hétéroatomes choisis parmi les atomes d'azote, de soufre, de phosphore et leurs associations, associés éventuellement à un ou plusieurs atome d'oxygène.

25

Les chaînons ou motifs à hétéroatome sont en particulier des chaînons comportant des chaînons hydrocarbonés et des chaînons siliconés formant un squelette organopolysiloxane, des chaînons amide formant un squelette du type polyamide, des chaînons "isocyanates" ou mieux carbamate et/ou urée formant un squelette polyuréthane, polyurée et/ou polyurée-uréthane. De préférence, ces chaînons sont des chaînons amide. Avantageusement, les chaînes pendantes sont liées directement à l'un au moins des hétéroatomes du squelette polymérique.

30

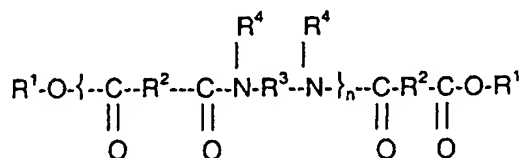
Entre les motifs hydrocarbonés, le polymère peut comprendre des motifs oxyalkylénés.

35

Comme polymères structurant préférés utilisables dans l'invention, on peut citer les polyamides ramifiés par des chaînes grasses pendantes et/ou terminales ayant de 12 à 120 atomes de carbone et notamment de 12 à 68 atomes de carbone, les chaînes grasses terminales étant liées au squelette polyamide par des fonctions ester. Ces polymères sont plus spécialement ceux décrits dans le document US-A-5783657 de la société Union Camp. Chacun de ces polymères satisfait notamment à la formule (I) suivante :

40

45



dans laquelle  $n$  désigne un nombre entier de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ;  $R^1$  est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ;  $R^2$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en  $C_4$  à  $C_{42}$  à condition que 50 % des groupes  $R^2$  représentent un groupe hydrocarboné en  $C_{30}$  à  $C_{42}$  ;  $R^3$  représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvu d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et  $R^4$  représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1$  à  $C_{10}$  ou une liaison directe à  $R^3$  ou à un autre  $R^4$  de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois  $R^3$  et  $R^4$  fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par  $R^4-N-R^3$ , avec au moins 50 % des  $R^4$  représentant un atome d'hydrogène.

En particulier, les groupes ester de la formule (I), qui font partie des chaînes grasses terminales et/ou pendantes au sens de l'invention, représentent de 15 à 40 % du nombre total des groupes ester et amide et mieux de 20 à 35 %. De plus,  $n$  représente avantageusement un nombre entier allant de 1 à 5. De préférence,  $R^1$  est un groupe alkyle en  $C_{12}$  à  $C_{22}$  et de préférence en  $C_{16}$  à  $C_{22}$ . Avantageusement,  $R^2$  peut être un groupe hydrocarboné (alkyle ou alcényle notamment) en  $C_{10}$  à  $C_{42}$  ayant une structure d'acide gras polymérisé ou de dimère dont les groupements acide carboxylique ont été enlevés (ces groupements servant à la formation de l'amide). De préférence, 50 % au moins et mieux 75 % des  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone. Les autres  $R^2$  sont des groupes hydrogénés en  $C_4$  à  $C_{19}$  et même en  $C_4$  à  $C_{12}$ . De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{36}$  ou un groupe polyoxyalkyléné et  $R^4$  représente un atome d'hydrogène. De préférence,  $R^3$  représente un groupe hydrocarboné en  $C_2$  à  $C_{12}$ . Les groupes hydrocarbonés peuvent être des groupes linéaires, cycliques ou ramifiés, saturés ou insaturés. Par ailleurs, les groupes alkyle et alcényle peuvent être des groupes linéaires ou ramifiés.

Selon l'invention, la structuration de la phase grasse liquide est obtenue à l'aide d'un ou plusieurs polymères de formule (I). En général, les polymères de formule (I) se présentent sous forme de mélanges de polymères, ces mélanges pouvant en outre contenir un produit de synthèse tel que  $n$  vaut 0, c'est-à-dire un diester.

A titre d'exemple de polymères structurant utilisables dans la composition selon l'invention, on peut citer les produits commerciaux vendus par la société Bush Boake Allen sous les noms Uniclear 80 et Uniclear 100. Ils sont vendus respectivement sous forme de gel à 80 % (en matière active) dans une huile minérale et à 100 % (en matière active). Ils ont un point de ramollissement de 88 à 94°C. Ces produits commerciaux sont un mélange de copolymère d'un diacide en  $C_{36}$  condensé sur l'éthylène diamine, de masse moléculaire moyenne d'environ 6000. Les terminaisons d'acide restantes sont, en outre, estérifiées par l'alcool cétylstéarique.

Les polymères structurant de la composition de l'invention ont avantageusement une température de ramollissement supérieure à 70°C et pouvant aller jusqu'à 190°C. De préférence, ils présentent une température de ramollissement allant de 80 à 130°C.

Avantageusement, le polymère est associé à au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de balance hydrophile/lipophile (HLB) inférieure à 12 et notamment allant de 1 à 7 et de préférence de 1 à 5 et mieux de 3 à 5. Selon l'invention, on peut utiliser un ou plusieurs composés amphiphiles. Ces composés amphiphiles ont pour but de renforcer les propriétés structurantes du polymère à hétéroatome, de faciliter la mise en œuvre du polymère et d'améliorer la capacité à déposer du stick.

Selon l'invention, la composition doit avoir une dureté allant de 20 à 600 N et mieux de 150 à 450 N. Cette dureté peut être mesurée selon une méthode de pénétration d'une sonde dans ladite composition et en particulier à l'aide d'un analyseur de texture (par exemple TA-XT2 de chez Rhéo) équipé d'un cylindre en ébonite de 5 mm de haut et 8 mm de diamètre. La mesure de dureté est effectuée à 20°C au centre de 5 échantillons de la dite composition. Le cylindre est introduit dans chaque échantillon de composition à une pré-vitesse de 2mm/s puis à une vitesse de 0,5 mm/s et enfin à une post-vitesse de 2mm/s, le déplacement total étant de 1mm. La valeur relevée de la dureté est celle du pic maximum.

La dureté peut aussi être mesurée par la méthode dite du fil à couper le beurre, qui consiste à couper un bâton de rouge à lèvres de 8,1 mm et à mesurer la dureté à 20°C, au moyen d'un dynamomètre DFGHS 2 de la société Indelco-Chatillon se déplaçant à une vitesse de 100mm/mminute. Elle est exprimée comme la force de cisaillement (exprimée en gramme) nécessaire pour couper un stick dans ces conditions. Selon cette méthode la dureté d'une composition en stick selon l'invention va de 30 à 50 g. Cette dureté est très différente de celles des compositions en stick de l'art antérieur contenant des cires, qui va de 60 à 120 g.

La dureté de la composition selon l'invention est telle que la composition est autoportée et peut se déliter aisément pour former un dépôt satisfaisant sur la peau et les lèvres. En outre, avec cette dureté, la composition de l'invention résiste bien aux chocs.

Selon l'invention, la composition sous forme de stick a le comportement d'un solide élastique déformable et souple, conférant à l'application une douceur élastique remarquable. Les compositions en stick de l'art antérieur n'ont pas cette propriété d'élasticité et de souplesse.

Le ou les composés amphiphiles utilisables dans la composition de l'invention comprennent une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone notamment, de 18 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone. De préférence, la partie polaire de ce ou ces composés amphiphiles est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés. En particulier, le composé amphiphile est un ester choisi parmi les hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol, du sorbitan ou du méthylglucose, ou encore les alcools gras ramifiés en C<sub>12</sub> à C<sub>26</sub> comme l'octyldodécanol et leurs mélanges. Parmi ces esters, on préfère les monoesters et les mélanges de mono- et de di-esters.

Le taux de composé amphiphile et celui du polymère à hétéroatome sont choisis selon la dureté de gel désirée et en fonction de l'application particulière envisagée. Les quantités respectives de polymère et de composé amphiphile doivent être telles qu'elles permettent l'obtention d'un stick délitale. En pratique, la quantité de polymère représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %. La quantité de composé amphiphile représente en pratique de 0,1 % à 35 % du poids total de la composition et mieux de 2 % à 15 %.

Avantageusement, la phase grasse liquide de la composition contient plus de 40 % et mieux plus de 50 % d'huile(s) liquide(s) ayant un groupement similaire à celui des chaînons à hétéroatome. En particulier, la phase grasse liquide structurée par un squelette de type polyamide contient une quantité majoritaire, à savoir supérieure à 50 %

du poids total de la phase grasse liquide, d'huile ou mélange d'huiles liquides apolaires notamment hydrocarbonées.

- 5 Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère à squelette partiellement siliconé, cette phase grasse contient, de préférence, plus de 40 % et mieux plus de 50 % en poids, d'huile ou mélange d'huiles liquides siliconées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

- 10 Pour une phase grasse liquide structurée par un polymère apolaire du type hydrocarboné, cette phase grasse contient avantageusement plus de 40 % et mieux plus de 50 % en poids, d'huile ou mélange d'huiles apolaires liquides, notamment hydrocarbonées, par rapport au poids total de la phase grasse liquide.

En particulier, les huiles polaires de l'invention sont :

- 15 - les huiles végétales hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées ; ces huiles sont notamment les huiles de germe de blé, de maïs, de tournesol, de karité, de ricin, d'amandes douces, de macadamia, d'abricot, de soja, de colza, de coton, de  
20 luzerne, de pavot, de potimarron, de sésame, de courge, d'avocat, de noisette, de pépins de raisin ou de cassis, d'onagre, de millet, d'orge, de quinoa, d'olive, de seigle, de carthame, de bancoulier, de passiflore, de rosier muscat ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearineries Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit  
25 Nobel ;  
- les huiles de synthèse de formule  $R_5COOR_6$  dans laquelle  $R_5$  représente le reste d'un acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 7 à 19 atomes de carbone et  $R_6$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 20 atomes de carbone comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de cétostéaryle), l'isononanoate  
30 d'isononyl, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{15}$  ;  
- les esters et les éthers de synthèse comme le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de di-isostéaryle ; et les esters du pentaérythritol ;  
35 - les alcools gras en  $C_8$  à  $C_{26}$  comme l'alcool oléique ;  
- leurs mélanges.

- Les huiles apolaires selon l'invention sont en particulier les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) volatils ou non, linéaires ou cycliques, liquides à  
40 température ambiante ; les polydiméthylsiloxanes comportant des groupements alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone ; les silicones phénylées comme les phényl triméthicones, les phényl diméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, des diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl  
45 triméthylsiloxysilicates ; les hydrocarbures ou fluorocarbures linéaires ou ramifiés d'origine synthétique ou minérale comme les huiles de paraffine volatiles (telles que les isoparaffines, l'isododécane) ou non volatiles et ses dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane, et leurs mélanges. De préférence, les huiles structurées, et plus spécialement celles structurées  
50 par les polyamides et en particulier ceux de formules (I) ou les polyuréthanes ou les polyurées ou les polyurée-polyuréthanes, sont des huiles apolaires du type hydrocarboné d'origine minérale ou synthétique, choisies en particulier parmi les hydrocarbures notamment les alcanes comme l'huile de parléam, les isoparaffines dont l'isododécane, le squalane et leurs mélanges.

La phase grasse liquide représente, en pratique, de 5 à 99 % du poids total de la composition, de préférence de 20 à 75 %.

- 5 La composition de l'invention peut comprendre, en outre, tout additif usuellement utilisé dans le domaine concerné, choisi notamment parmi l'eau éventuellement épaissie ou gélifiée par un épaississant ou un gélifiant de phase aqueuse, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, des parfums, des neutralisants, des polymères liposolubles, des actifs cosmétiques ou dermatologiques comme par exemple des
- 10 émoullissants, des hydratants, des vitamines, des acides gras essentiels, des filtres solaires, et leurs mélanges. Ces additifs peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 20% du poids total de la composition et mieux de 0 à 10%. Avantageusement, la composition contient au moins un actif cosmétique ou dermatologique.
- 15 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir les éventuels additifs complémentaires et/ou leur quantité de telle manière que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.
- 20 La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition teintée dermatologique ou de soin des matières kératiniques comme la peau, les lèvres et/ou les phanères, sous forme d'une composition de protection solaire ou d'hygiène corporelle notamment sous forme de produit déodorant ou démaquillant sous forme de
- 25 stick. Elle peut notamment être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).
- 30 La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré de maquillage de la peau, en particulier un fond de teint, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les
- 35 cils en particulier sous forme d'un mascara pain, les sourcils et les cheveux notamment sous forme de crayon.
- 40 Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliquée sur la peau, les phanères ou les lèvres d'êtres humains.
- 45 Selon l'invention, la composition contient une matière colorante qui peut être choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments et les nacrés habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques ou dermatologiques, et leurs mélanges. Cette matière colorante est généralement présente à raison de 0,01 à 40 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25 %.
- 50 Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le DC Red 17, le DC Green 6, le  $\beta$ -carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le DC Yellow 11, le DC Violet 2, le DC orange 5, le jaune quinoléine. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids de la compositions et mieux de 0,1 à 6 %.



Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, enrobés ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de fer ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type D & C, et les laques à base de carmin de cochenille, de baryum, strontium, calcium, aluminium. Les pigments peuvent représenter de 0 à 40 % et mieux de 2 à 25 % du poids total de la composition.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 %.

La composition selon l'invention peut être fabriquée par les procédés connus, généralement utilisés dans le domaine cosmétique ou dermatologique. Elle peut être fabriquée par le procédé qui consiste à chauffer le polymère au moins à sa température de ramollissement, à y ajouter le ou les composés amphiphiles, les matières colorantes et les additifs puis à mélanger le tout jusqu'à l'obtention d'une solution claire, transparente. Le mélange homogène obtenu peut alors être coulé dans un moule approprié comme un moule de rouge à lèvres ou directement dans les articles de conditionnement (boîtier ou coupelle notamment).

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains et notamment de la peau, des lèvres et des phanères, comprenant l'application sur les matières kératiniques de la composition notamment cosmétique telle que définie ci-dessus.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000 et mieux de 1 000 à 10 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, exempte de cire et contenant une phase grasse continue liquide et une matière colorante, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide de dureté allant de 20 à 600 N.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une phase grasse continue liquide, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000 et mieux de 1 000 à 10 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répartition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, rigide de dureté allant de 20 à 600 N, exempte de cire, brillante et/ou non migrante.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les pourcentages sont donnés en poids.

**Exemple 1 : Rouge à lèvres**

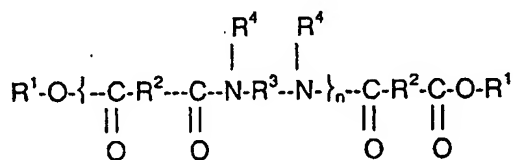
- |   |                                      |        |
|---|--------------------------------------|--------|
| 5 | - Uniclear 80                        | 25,0 % |
|   | - Huile de parléam                   | 56,0 % |
|   | - Polyglycéryl-2 polyhydroxystéarate | 10,0 % |
|   | - Pigments                           | 9,0 %  |
- 10 *Préparation* : On solubilise (ou dissous) l'Uniclear 80 grâce au polyglycéryl-2 polyhydroxystéarate dans l'huile de parléam, à 100 °C, puis on ajout les pigments. L'ensemble est mélangé à l'aide d'une turbine défloculeuse (Raynerie) puis coulé dans des moules de rouge à lèvres.
- 15 On obtient un stick de rouge à lèvres ayant une dureté de 425 mesurée à l'aide de l'analyseur de texture TA-XT2 à 20 °C. Le rouge à lèvres obtenu est brillant et non migrant. Ceci a été confirmé par un test sur un panel d'experts en comparaison avec un produit brillant de l'art antérieur Rouge Absolu de Lancôme. Le rouge à lèvres de l'invention a été jugée plus brillant à l'application que celui de l'art antérieur pour
- 20 l'ensemble des testeurs et moins migrant au bout de 2 heures de port.

**Exemple 2 : Fard à paupières anhydre**

- |    |                       |           |
|----|-----------------------|-----------|
|    | - Uniclear 80         | 25,0 %    |
| 25 | - Huile de parléam    | 35,1 %    |
|    | - Oléate de glycéryle | 31,25 %   |
|    | - Pigments            | qsp 100 % |
- 30 Ce fard à paupières sous forme de stick a été réalisé comme dans l'exemple 1. Il est brillant et non migrant.

## REVENDECATIONS

1. Composition structurée contenant au moins une matière colorante et une phase grasse continue liquide, structurée par au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, les chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, ladite composition se présentant sous forme d'un solide de dureté allant de 20 à 600 N et étant exempt de cire, la matière colorante, la phase grasse liquide et le polymère formant un milieu physiologiquement acceptable.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les chaînes grasses représentent de 50 à 95 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les motifs à hétéroatome sont des amides.
4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses pendantes sont liées directement à l'un au moins desdits hétéroatomes.
5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses terminales sont liées au squelette par des groupes ester.
6. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que les chaînes grasses ont de 12 à 68 atomes de carbone.
7. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi les polymères de formule (I) suivante et leurs mélanges :



- dans laquelle n désigne un nombre de motifs amide tel que le nombre de groupes ester représente de 10 % à 50 % du nombre total des groupes ester et amide ; R<sup>1</sup> est à chaque occurrence indépendamment un groupe alkyle ou alcényle ayant au moins 4 atomes de carbone ; R<sup>2</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe hydrocarboné en C<sub>4</sub> à C<sub>42</sub> à condition que 50 % des groupes R<sup>2</sup> représentent un groupe hydrocarboné en C<sub>30</sub> à C<sub>42</sub> ; R<sup>3</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un groupe organique pourvus d'au moins 2 atomes de carbone, d'atomes d'hydrogène et optionnellement d'un ou plusieurs atomes d'oxygène ou d'azote ; et R<sup>4</sup> représente à chaque occurrence indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>10</sub> ou une liaison directe à R<sup>3</sup> ou un autre R<sup>4</sup> de sorte que l'atome d'azote auquel sont liés à la fois R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> fasse partie d'une structure hétérocyclique définie par R<sup>4</sup>-N-R<sup>3</sup>, avec au moins 50 % des R<sup>4</sup> représentant un atome d'hydrogène.
8. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que R<sup>1</sup> est un groupe alkyle en C<sub>12</sub> à C<sub>22</sub>.

9. Composition selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce que  $R^2$  sont des groupes ayant de 30 à 42 atomes de carbone.
- 5 10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la composition comprend, en outre, au moins un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieur à 12 et notamment allant de 1 à 7 et de préférence de 1 à 5.
- 10 11. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le composé amphiphile comprend une partie lipophile liée à une partie polaire, la partie lipophile comportant une chaîne carbonée ayant au moins 8 atomes de carbone, de préférence de 16 à 32 atomes de carbone et mieux de 18 à 28 atomes de carbone.
- 15 12. Composition selon la revendication précédente, caractérisée en ce que la partie polaire est le reste d'un composé choisi parmi les alcools et les polyols ayant de 1 à 12 groupements hydroxyle, les polyoxyalkylènes comportant au moins 2 motifs oxyalkylénés et ayant de 0 à 20 motifs oxypropylénés et/ou de 0 à 20 motifs oxyéthylénés.
- 20 13. Composition selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que le composé amphiphile est choisi parmi les hydroxystéarates, les oléates, les isostéarates du glycérol, du sorbitan ou du méthylglucose, l'octyldodécanol.
- 25 14. Composition selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisée en ce que le composé amphiphile représente de 0,1 à 35 % du poids total de la composition.
15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère représente de 0,5 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 5 à 40 %.
- 30 16. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère comprend une masse moléculaire moyenne en poids allant de 1 000 à 10 000 et mieux de 2 000 à 8 000.
- 35 17. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient plus de 40 % et mieux plus de 50 % d'huile(s) liquide(s) ayant un groupement similaire à celui des chaînons à hétéroatome.
- 40 18. Composition selon l'une des revendications 3 à 16, caractérisée en ce que la phase grasse liquide contient plus de 40 % et mieux plus de 50 % d'huile ou mélange d'huiles liquides apolaires.
- 45 19. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile hydrocarbonée d'origine minérale ou synthétique.
- 50 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile apolaire choisie parmi l'huile de paraffine, les isoparaffines, le squalane et leurs mélanges.
21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse liquide représente de 5 à 99 % du poids total de la composition et mieux de 20 à 75 %.

22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle constitue une composition de soin et/ou de traitement et/ou de maquillage des matières kératiniques.
- 5 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient, en outre, au moins un actif cosmétique ou dermatologique.
24. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi parmi l'eau, les antioxydants, les huiles essentielles, les conservateurs, les neutralisants, les polymères liposolubles, les charges, les parfums et leurs mélanges.
- 10 25. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un gel rigide anhydre transparent, et notamment de stick anhydre transparent.
- 15 26. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matière colorante est choisie parmi les colorants lipophiles, les colorants hydrophiles, les pigments, les nacrés et leurs mélanges.
- 20 27. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la matière colorante est présente à raison de 0,01 à 40 % du poids total de la composition, de préférence de 5 à 25 %.
- 25 28. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme de mascara pain, d'eye liner, de fond de teint, de rouge à lèvres, de blush, de produit déodorant ou démaquillant, de produit de maquillage du corps, de fard à paupières ou à joues, de produit anti-cerne.
- 30 29. Procédé cosmétique de soin, de maquillage ou de traitement des matières kératiniques des êtres humains, comprenant l'application sur les matières kératiniques d'une composition cosmétique conforme à l'une des revendications précédentes.
- 35 30. Utilisation d'une quantité suffisante d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, ces chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, exempte de cire et contenant une phase grasse continue liquide et une matière colorante, pour structurer ladite composition sous forme d'un solide de dureté allant de 20 à 600 N.
- 40 31. Utilisation selon la revendication précédente, caractérisée en ce que le polymère est un polyamide comportant des groupements terminaux à fonction ester comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 10 à 42 atomes de carbone.
- 45 32. Utilisation selon la revendication 29 ou 30, caractérisée en ce que le polymère est associé à un composé amphiphile liquide à température ambiante, de valeur de HLB inférieure à 12 et notamment allant de 1 à 7 et de préférence de 1 à 5.
- 50 33. Utilisation d'une phase grasse liquide continue, structurée essentiellement par une quantité suffisante d'au moins un polymère de masse moléculaire moyenne en poids

- allant de 1000 à 30 000, comportant a) un squelette polymérique, ayant des motifs de répétition hydrocarbonés pourvus d'au moins un hétéroatome, et b) des chaînes grasses pendantes et/ou terminales éventuellement fonctionnalisées, ayant de 12 à 120 atomes de carbone, liées à ces motifs, les chaînes grasses représentant de 40 à 98 % du nombre total des motifs à hétéroatome et des chaînes grasses, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition physiologiquement acceptable, rigide de dureté allant de 20 à 600 N, exempte de cire, brillante et/ou non migrante.
- 5
34. Utilisation selon la revendication précédente, dans laquelle le polymère est un polyamide comportant des groupements terminaux à fonction ester comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 10 à 42 atomes de carbone et est associé à un composé amphiphile liquide de valeur de HLB inférieure à 12 et notamment allant de 1 à 7 de préférence de 1 à 5.
- 10



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2796272

N° d'enregistrement  
national

FA 585701  
FR 0000921

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 98 17705 A (UNION CAMP CORPORATION) 30 avril 1998 (1998-04-30)	1-9, 15, 19, 21, 23-26, 28, 31, 33	
D	* revendications 1-7, 23-29 * * page 21, ligne 19 - ligne 29 * * page 23, ligne 1 - ligne 4 * & US 5 783 657 A 21 juillet 1998 (1998-07-21) -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int. CL. 7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 août 2000		Alvarez Alvarez, C	
<p><b>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			